

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-510133

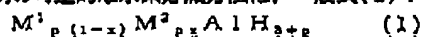
(43) 公表日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	F I	
C 0 1 B 6/24		C 0 1 B 8/24	
B 0 1 J 20/08		B 0 1 J 20/08	C
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	A
6/00		8/00	A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-506287	(71) 出願人	シュトゥディエンゲゼルシャフト・コー レ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン グ ドイツ連邦共和国デー45470ミュールハ イム、カイザー・ビルヘルム・プラッツ1 番
(86) (22) 出願日	平成8年(1996) 7月12日	(72) 発明者	ボクダノビツク、ボリスラフ ドイツ連邦共和国デー45470ミュールハ イム、カイザー・ビルヘルム・プラッツ1 番
(85) 翻訳文提出日	平成10年(1998) 1月19日	(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 6 / 0 3 0 7 6		
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 0 3 9 1 9		
(87) 国際公開日	平成9年(1997) 2月6日		
(31) 優先権主張番号	1 9 5 2 6 4 3 4 . 7		
(32) 優先日	1995年7月19日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, J P, U S		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 可逆的な水素貯蔵のための方法

(57) 【要約】

本発明の可逆的な水素貯蔵方法は、一般式(1)：



[式中、 $M^1 = Na, K$; $M^2 = Li, K$; $0 \leq x \leq 0.8$; $1 \leq p \leq 3$]で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化合物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素貯蔵材料として用いることを特徴とする。

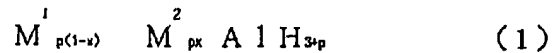
BEST AVAILABLE COPY

(2)

特表平11-510133

【特許請求の範囲】

1. 可逆的な水素貯蔵のための方法であって、以下の一般式(1):



[式中、 $M^1 = Na, K$; $M^2 = Li, K$; $0 \leq x \leq \sim 0.8$; $1 \leq p \leq 3$]

で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素貯蔵材料として用いることを特徴とする方法。

2. アルカリ金属アラナート(1)の可逆的な水素充填および水素脱充填反応(水素脱着および水素吸収)を、水素貯蔵特性を改善するために触媒させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 水素脱着および水素吸収を触媒させるために、アルカリ金属アラナート(1)を、周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物と反応させるかまたは機械的に攪拌することによってドーピング処理することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

4. 列挙した金属のアルコール、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物またはその組合せ物を好ましくはドーピング処理のために用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の方法。

5. 有機溶媒中でドーピング処理を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

6. 無溶媒下にドーピング処理を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

7. ドーピング物質を、アルカリ金属アラナート(1)を基準に0.2～10モル%の量で、好ましくは(1)を基準に1～5モル%の量で用いることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

8. 水素充填および水素脱充填を、 $> 100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. ある温度で水素平衡圧よりも0.1～100バール高い H_2 圧力で、好ましくは水素平衡圧よりも2～50バール高い H_2 圧力で水素充填を行うことを特徴

とする請求項1～8のいずれかに記載の方法。

(3)

特表平11-510133

10. 水素平衡圧より0.1バール低い圧力～0.1バールの H_2 圧力で、好ましくは水素平衡圧より2～3バール低い圧力～1バールの H_2 圧力で水素脱充填を行うことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の方法。

11. Na_2LiAlH_6 。

12. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された Na_2LiAlH_6 。

13. Na_2LiAlH_6 または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された Na_2LiAlH_6 の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

14. $NaAlH_4$ または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された $NaAlH_4$ の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

15. Na_3AlH_6 または周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された Na_3AlH_6 の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。

16. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された $NaAlH_4$ 。

17. 周期表のIII～V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドーブ処理された Na_3AlH_6 。

(4)

特表平11-510133

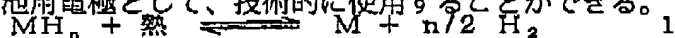
【発明の詳細な説明】

可逆的な水素貯蔵のための方法

本発明は、複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)の形態での、可逆的な水素貯蔵のための方法に関する。

現在、当分野で使用されている水素貯蔵のための方法は、加圧タンクにおいて圧縮ガスとして、ガス貯蔵器において常圧で、および、低温($\leq 20\text{ K}$)で液体水素として貯蔵される方法が多い。

より最近になって、特に水素を燃料(可燃性)として使用するために開発された水素貯蔵(H_2 貯蔵)のための方法は、金属水素化物の可逆的な熱解離に基づいている[MH_n 、式1；ブッフナー(H. Buchner)、「金属水素化物におけるエネルギー貯蔵」、シュプリンガーフェルラーク(Springer-Verlag)、1982；ザンドロック(G. Sandrock)ら、「金属間化合物IIにおける水素」中、197頁、シュラップバック(L. Schlapbach)編、シュプリンガーフェルラーク、1992]。静的または動的使用のための H_2 貯蔵に加えて、可逆的な金属水素化物/金属の系(式1)を、多数の他の潜在的または既に実現している応用分野、例えば水素の分離、精製および圧縮、熱貯蔵、熱変換および冷却(熱ポンプ)のために、および電池用電極として、技術的に使用することができる。



[式中、Mは金属、金属合金、金属間化合物である]

金属水素化物の形態での可逆的な H_2 貯蔵は、通常の貯蔵方法を越えるいくつかの利点を有している。圧縮 H_2 ガスに比べて、金属水素化物は、達成しうる体積貯蔵密度の点で相当に有利である。さらに金属水素化物は、安全性の点で、その水素解離圧力が同一濃度の加圧水素と比較して10の累乗で低いという利点を有する。水素化物容器で達成しうる H_2 体積密度は、高価であり扱いにくい低温技術の使用を必要とすることなく、液体水素容器の体積密度に達する。後者の欠点は、特に、液体水素のエネルギー1単位の回収に2.5～5倍の一次エネルギー

ーの経費が必要になるということからわかる。

液体水素と比較したときの、 H_2 貯蔵材料として現在既知の可逆性金属水素化

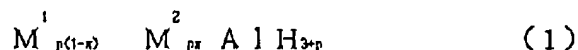
(5)

特表平11-510133

物の主な欠点は、貯蔵材料の重量あたりの比較的低い貯蔵密度(金属水素化物中の H_2 の重量%で表す)である。水素化マグネシウム(MgH_2 、7.6重量%の H_2)およびマグネシウム合金の水素化物(Mg_2NiH_4 、3.7重量%の H_2)は、この点では液体水素と技術的に競合することができるが、これは、水素化物からの水素の脱着のために300℃を越える十分な熱が使える場合に限られる。

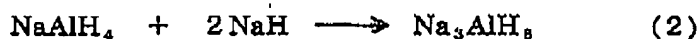
現在既知であるいわゆる低および中温度の水素化物(ブッフナー、1982、26-29頁)の最も重大な欠点は、 H_2 貯蔵に使用する金属間化合物および合金のコストが高いこと、その一方で、これらの H_2 貯蔵能力が MgH_2 の能力よりも4~5の因子で低いことである($LaNi_5$ 、1.4重量%の H_2 ; $TiFe$ 、1.9重量%の H_2)。この観点から、現在既知のものよりも高い H_2 貯蔵能力を有する新規な可逆性の低および/または中温度の金属水素化物を開発することが非常に望まれており、技術的に必要とされている[ザンドロック、1992、220頁; スダ(S. Suda)、ザンドロック、Ztschr. Physikal. Chem., Neue Folge、1994、183、149]。

ここに驚くべきことに、以下の一般式(1)で示される複合ナトリウムおよびカリウムアラナートならびに混合ナトリウム-リチウム、ナトリウム-カリウムおよびカリウム-リチウムアラナートが、ある種の条件下で可逆的な H_2 貯蔵材料として適していることを見い出した。さらに、可逆的な H_2 貯蔵材料としての化合物1の性質を、本発明に従って他の金属、中間金属およびその水素化物でドーピング処理することによって、さらに大きく改善しうることを見い出した。



[式中、 $M_1 = Na, K$; $M_2 = Li, K$; $0 \leq x \leq \sim 0.8$; $1 \leq p \leq 3$]

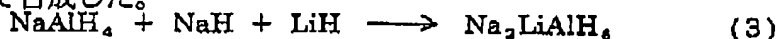
ナトリウムアラナート $NaAlH_4$ は、工業的スケールで製造されている。 Na_3AlH_6 は、水素の存在化に $NaAlH_4$ および NaH から製造することができる(式2)[ザクハルキン(L. Zakharkin)、ガブリレンコ(V. Gavrilenko)、Dokl. Akad. Nauk SSSR、1962、145、793、Engl. Vol. 145、656]。



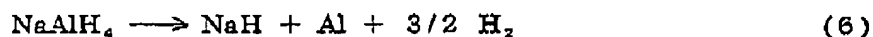
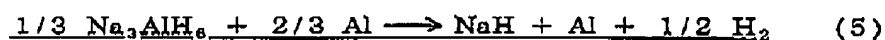
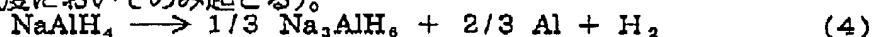
(6)

特表平11-510133

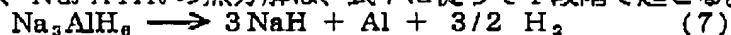
これまで知られていなかった混合アラナート $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ は、式3に従って水素圧下で合成した。



文献[アシュバイ(E. Ashby)、コベッツ(P. Kobetz)、Inorg. Chem. 1966、5、1615; ダイモバ(T. Dymova)ら、Dokl. Akad. Nauk SSSR 1975、224、591、Engl. 556]から、固体の NaAlH_4 の熱解離は、2段階で起こることが知られている。即ち、第1段階で、 NaAlH_4 が Na_3AlH_6 と金属アルミニウムに崩壊して水素を遊離し(式4)、次いで、さらに高い温度で Na_3AlH_6 から水素が再び遊離して NaH と Al が生成する(式5)。 NaAlH_4 の熱分解の全過程は式6で示される(NaH の Na と水素への解離は相当に高い温度においてのみ起こる)。



対照的に、 Na_3AlH_6 の熱分解は、式7に従って1段階で起こる。



NaAlH_4 および Na_3AlH_6 から NaH 、 Al および水素への熱解離(式6および7)が記載されており、関連の H_2 解離圧が実験的に測定されている(ダイモバラ、1975)が、この反応の可逆性は明らかに現在まで認識されていなかった。即ち、 NaAlH_4 から Na_3AlH_6 への、およびこの後者から NaH および Al への分解は、「不可逆的」とされている[ダイモバラ、1975、557頁:「 NaAlH_4 の不可逆的な分解が Na_3AlH_6 を導き、次いで、これが NaH に分解する」]。また、式6および7の反応が不可逆的であると考えられることは、引用論文からも見ることができる。これは、 H_2 解離圧が H_2 脱着の方向でのみ測定されているという事実による(この文献の5頁を参照)。同グループの以前の研究

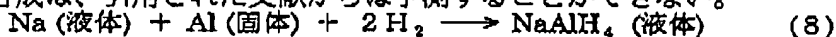
[ダイモバラ、Dokl. Akad. Nauk SSSR 1974、215、1369、E

BEST AVAILABLE COPY

(7)

特表平11-510133

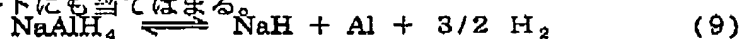
ngl. 256、「溶融物におけるアルカリ金属アルミニウム水素化物の直接合成」において、特に、270～280℃以下の温度および175バールを越える圧力において、溶融状態でNa、Alおよび水素からナトリウムアラナート(NaAlH₄)を直接合成することが報告されている(式8)。これらの参考文献から、反応物質間の緊密な接触を可能にするはずであるこの合成条件下で、反応混合物が液体形態で存在することがわかる。水素化ナトリウム(NaH)は初めに溶融することなく約420℃で分解するので、NaH(固体)、Al(固体)およびH₂からのNaAlH₄の合成は、引用された文献からは予測することができない。



mp. 97.8℃

mp. 187℃

従って、従来技術からは、NaAlH₄またはNa₃AlH₆を可逆的なH₂貯蔵材料として使用しうことは予見または予測することができなかった。しかし、驚くべきことに、NaAlH₄またはNa₃AlH₆の熱分解(式6および7)の後に活性形態で得られるNaH/Al混合物が、ある種の条件下でそれぞれNaAlH₄またはNa₃AlH₆に再水素化されることを見出した(実施例1および4)。水素の遊離を伴うナトリウムアラナートの熱分解過程と水素の取込みによるその再生合成を繰返すことができるので、このナトリウムアラナート/(NaH+Al)系を可逆的なH₂貯蔵系として用いることができる。水素と金属水素化物(NaH)および金属(Al)の固体混合物の可逆反応(式9および10)に基づく第1の水素貯蔵系が存在する。程度は異なるが、これは、式(1)に従って定義される他のアルカリ金属アラナートにも当てはまる。



固体 固体



固体 固体

本方法の別の発明的特徴は、アルカリ金属アラナートによる水素の遊離および取込みの過程を、触媒の添加によってより完全に進行させるか、または促進することである。水素の脱充填および充填反応(それぞれH₂脱着およびH₂吸着)を

BEST AVAILABLE COPY

(8)

特表平11-510133

触媒させるために、可逆的なアルカリ金属アラナート(1)を、本発明に従って他の金属化合物でドーブ処理する。このようなドーブ処理のために、アルカリ金属アラナートを、有機溶媒中または無溶媒で他の金属化合物と反応させるか、またはそれとともに機械的に攪拌する。適当なドーブ物質(dopant)は、周期表のIII～V族の遷移金属(Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta)の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy; Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の化合物である。好ましいドーブ物質は、列挙した金属のアルコール、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物である。また、これらの組合せを用いることもできる。ドーブ物質は、アルカリ金属アラナート(1)を基準に0.2～10モル%の量で、好ましくは(1)を基準に1～5モル%の量で用いる。遷移金属がより高い酸化状態で存在するときには、これらを、ドーブ処理の過程において、過剰に存在するアルカリ金属アラナートによって低原子価の酸化状態まで還元する。ドーブ処理中の水素発生によって、還元過程を検出および定量することができる。

可逆的な H_2 貯蔵材料としての、例えば助的使用のための金属水素化物の重要な特徴は、異なる操作温度における水素脱着の速度である。 H_2 脱着の触媒による促進によって、技術的応用に対して十分に高い速度で脱着が進行する温度を大きく低下させることができる。即ち、例えば図1(実施例2)は、ドーブ処理していない Na_3AlH_6 が、160℃において目立った速度ではほとんど水素を遊離しないことを示す。200℃であっても、脱水素化は比較的低いままである。対照的に、2モル%のTiでドーブ処理した Na_3AlH_6 においては、脱着は160℃でほぼ一定の速度で進行し、既に4～5時間内に実質的に完了する。このことは、Tiドーブ処理した Na_3AlH_6 の H_2 脱着と比較したときの、未ドーブのものからの H_2 脱着でも同様である(図2、実施例5)。

他の金属のドーブ処理による、可逆的なアルカリ金属アラナート H_2 貯蔵系の

H_2 吸収特性の改善を、多数の脱水素化/再水素化サイクル(サイクル試験)における H_2 吸収の速度および程度の両方によって示すことができる。2モル%のTiでドーブ処理した Na_3AlH_6 /(3NaH+Al)系の H_2 取込みの改善を、ある水

(9)

特表平11-510133

素化条件下で対応する未ドーブ処理系と比較して図3に示す(実施例1)。Tiドーブ処理した系の可逆的な H_2 含有量は、未ドーブ処理の系の含有量に比べて有意に高い。さらに、Tiドーブ処理した Na_3AlH_6 は、未ドーブ処理材料に比べて、より高いサイクル安定性を示す。

可逆的な $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系の H_2 吸収性の劇的な増加が、Tiドーブ処理の結果として、例えば2モル%の $TiCl_3$ を用いて得られる。代表的なサイクル試験(図4、実施例4)において、ドーブ処理した試料の可逆的な H_2 含有量は3.1から4.2重量%であり、一方、ドーブ処理していない試料は、同一の水素化条件下で0.5~0.8重量%の水素を貯蔵するにすぎない。

Tiドーブ処理による可逆的な $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系の H_2 吸収の速度および程度の改善は、図5(実施例5)の水素化曲線によって特に明瞭に示することができる。この図に示されているように、 $Ti(OBu)_4$ でドーブ処理した $NaAlH_4$ の脱水素化によって得られる $NaH+Al$ 混合物は、 $TiCl_3$ ドーブ処理材料よりかなり早く170℃/152~125バールで $NaAlH_4$ に水素化することができる。これらの条件下で15時間後の再水素化の程度は、 $Ti(OBu)_4$ および $TiCl_3$ の両ドーブ処理で3.9重量%の H_2 である。同一の水素化条件下で、未ドーブ処理 $NaAlH_4$ を用いて0.8重量%の H_2 の再水素化度が達成されるにすぎない(実施例4)。

水素の充填および脱充填が主要(熱力学)側面のもとで可能である条件ならびに最大達成可能 H_2 貯蔵能力に関する可逆的な金属水素化物/金属の系の評価は、いわゆる濃度-圧力等温線(cpi図)によって行うのが普通である。180および211℃で2モル%のTiを用いてドーブ処理した $NaAlH_4/(NaH+Al)$ 系(実施例4)の実験的に得たcpi図を図6に示し、211℃でTiドーブ処理した $Na_3AlH_6/(3NaH+Al)$ 系および $Na_2LiAlH_6/(2NaH+LiH+Al)$ 系(実施例1および3)のcpi図を図7に示す。これらの図に示すように、本発明の水素化物系

のcpi図は、 H_2 脱着および H_2 吸収の両方向に作成することができ、これは、可逆的な H_2 貯蔵における有用性の証拠を与え、引用した文献(前記)に見られるNa

(10)

特許 11-510133

AlH_3 および Na_3AlH_6 の熱分解の不可逆性の仮定を反証するものである。

$\text{NaAlH}_4 / (\text{NaH} + \text{Al})$ 系の cpi 図 (図 6) において、 NaAlH_4 の 2 段階解離 (式 4 および 5) に対応する 2 つの温度依存性の圧力プラトーを見ることができる。対照的に、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6 / (3\text{NaH} + \text{Al})$ 系の cpi 図 (図 7) は、 Na_3AlH_6 の 1 段階の可逆的解離 (式 7) に対応して、1 つの圧力プラトーだけを示す。圧力プラトーが広いことから、Ti ドープ処理した $\text{NaAlH}_4 / (\text{NaH} + \text{Al})$ 系 (図 6) は、第 1 の解離工程により 3.2 重量% の、第 2 の解離工程により 1.7 重量% の、そしてこの 2 つの解離工程により 4.9 重量% の最大達成可能 H_2 貯蔵能力を有することがわかる。実施したサイクル試験 (図 4、実施例 3) において、4.1 重量% までの H_2 の貯蔵能力が、水素化条件に依存して 2 つの解離段階により達成される。Ti ドープ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6 / (3\text{NaH} + \text{Al})$ 系 (図 7) は、2.7 重量% の H_2 の最大貯蔵能力を持ち、サイクル試験 (図 3、実施例 1) において、2.3 重量% までの H_2 が達成される。このように、可逆的な $\text{NaAlH}_4 / (\text{NaH} + \text{Al})$ 系は、相当に高い可逆的な H_2 貯蔵能力の点で $\text{Na}_3\text{AlH}_6 / (3\text{NaH} + \text{Al})$ 系とは区別される。これには、前者の系が、高い H_2 平衡圧 (図 6) のゆえに水素充填 (例えば、170℃ で；実施例 4、図 4) するために比較的高い水素圧力 (例えば、130～150 バール) を必要とするという欠点に伴なわれる。対照的に、比較的低い H_2 平衡圧 (図 7；211℃ で 32～34 バール) のゆえに相当に低い水素圧力 (例えば、200℃ で 40～60 バール；実施例 1、図 3) のもとで水素充填を行うというところが、 $\text{Na}_3\text{AlH}_6 / (3\text{NaH} + \text{Al})$ 系の特徴である。

特定温度での本発明のアルカリ金属アラナート系の水素充填および水素脱充填 (例えば、式 9 および 10) のための条件は、熱力学に起因し、かつ実験的に測定しうる水素平衡圧 (図 6 および 7) によって支配される。外部 H_2 圧力が水素平衡圧を越え、系が充填されていないかまたは部分的に充填された状態あるときには、 H_2 吸収が起こる。逆に、外部 H_2 圧力が水素平衡圧より低く、系が充填されているかまたは部分的に充填された状態あるときには、 H_2 脱着が起こる。有限の

値を達成するための H_2 吸収または H_2 脱着の速度のために、 H_2 充填または H_2 脱充填が起こる温度は、約 100℃ より低い温度であってはならない。ある温度で

(11)

特表平11-510133

の水素充填のために、水素平衡圧よりも0.1～100バール高い外部H₂圧力、好ましくは水素平衡圧よりも2-3～50バール高い外部H₂圧力を用いるべきである。水素脱充填のためには、水素平衡圧より0.1バール低い圧力～0.1バール、好ましくは水素平衡圧より2-3バール低い圧力～約1バールの外部H₂圧力を用いるべきである。

特に重要であるのは、211℃で唯一の非常に顕著な圧力プラトーを有する、Tiドーブ処理した Na₂LiAlH₆/(2NaH+LiH+Al)系のcpi図である[このプラトーは、Na₃AlH₆/(3NaH+Al)系と比較して、低圧側に約20バールシフトしている](図7、実施例3)。Na₂LiAlH₆のcpi図におけるNa₃AlH₆のものとは異なる唯一の圧力プラトーの存在は、これが、Na₃AlH₆とLi₁₃AlH₆の混合物ではなく、2.9重量%の最大H₂貯蔵能力(実際には2.7重量%までのH₂が達成可能である)を有するこれまで未知の可逆性金属水素化物系であることを明瞭に示すものである。さらにこの図から、本水素化物系の可逆的なH₂解離圧力、即ち、熱力学的性質の十分にねらいを定めた「注文通り」の変化がNa₃AlH₆中のナトリウムをリチウムにより部分置換することによって可能であることを観察することができる。金属成分の部分的交換によるこのような熱力学パラメーターの十分にねらいを定めた変化は、現在まで、特に可逆性金属水素化物系LaNi₅H₆/LaNi₅を用いて可能であった。これらは、特に、異なるH₂解離圧を有するこのような金属水素化物の2またはそれ以上の組合せが金属水素化物熱ポンプの機能の基礎となるということにより、技術的に重要である(ザンドロツク 92、234-237頁)。

さらに、研究した3種の系すべてのcpi図(図6および7)は、技術的応用の観点から重要なこれら系の2つの他の特徴、即ち、履歴効果がないこと(H₂吸収曲線はH₂脱着のものと同一である)、およびH₂圧力プラトーのほとんど水平の経過を示す。履歴効果がないことは、圧力(従ってエネルギー)の内的損失がこれら系の水素充填および水素脱充填中に起こらないことを意味する。H₂圧力プラト

ーの水平な経過の結果は、水素化物の床が一定温度にあるときに、ガス容量において一定の水素圧力で、水素充填および水素脱充填が進行しうることである。

(12)

特表平11-510133

Tiドーブ処理した NaAlH_4 (式4)および Na_3AlH_6 (式7)系の温度に対する H_2 解離圧の依存性を、180および211℃でのcpi図を用いて実験的に確かめた(実施例1および4)。 H_2 解離圧のゆえに、Tiドーブ処理した NaAlH_4 系の第1の解離工程は、いわゆる低温水素化物系と分類すべきであり、第2の工程は、中温水素化物系と分類すべきである(ブッフナー、1982、26-29頁)。即ち、2工程の可逆的なTiドーブ処理した金属水素化物系 $\text{NaAlH}_4 / (\text{NaH} + \text{Al})$ (式6)は、低温および中温水素化物工程からなる。本発明は、軽金属Na、LiおよびAlに基づく可逆的な低および中温度の水素化物系を初めて提供するものである。これらの可逆的な H_2 容量は、これまで既知の低および中温度の水素化物(前記を参照)のものよりも理論的および実際的に高い。

本発明の可逆的なアルカリ金属アラナートは、動的および静的使用のための水素貯蔵系として適している。これらの技術的利点は、 MgH_2 などの高温水素化物と比較したときには、大きく低下した操作温度(例えば、 $\geq 300^\circ\text{C}$ の代わりに 150°C)であり、低温水素化物と比較したときには、より高い H_2 貯蔵能力およびより低い概算材料コストである。比較的低いアルカリ金属アラナートの反応エンタルピー(前記を参照)および低い操作温度のゆえに、例えば燃料電池または燃焼エンジンのための H_2 貯蔵材料として用いたときに、水素消費体は、アラナートから水素を脱着させるのに必要な温度レベルで十分な排熱を供給することができると考えられる。即ち、例えばリン酸燃料電池の操作温度(即ち、 160°C)は、この温度範囲内である[ベントレイ(J. Bentley)ら、Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1994、29th、1103を参照]。燃料電池として使用するための別の利点は、アラナートから脱着される高純度の水素(特に、一酸化炭素を含まないなど)である。

全エネルギー密度を高めるために、 H_2 貯蔵材料としてのアルカリ金属アラナートを、多数の異なる方法で、水素化マグネシウム貯蔵材料と混合することができる。さらに、適当であればこれらを、 MgH_2 / Mg に基づく高温熱貯蔵におけ

る中間 H_2 貯蔵材料として用いることもできる[リッター(A. Ritter)、VGB Kraftwerkstechnik(英語版)1992、72、311を参照]。

(13)

特表平11-510133

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。空気感受性の物質を用いる全ての実験は、保護雰囲気(例えば、アルゴン)下で行った。使用した溶媒は、空気および水を含まないものであった。

実施例 1 可逆的な H_2 貯蔵材料としての Na_3AlH_6 および $\beta-TiCl_3$ ドーブ処理した Na_3AlH_6

ザクハルキン(Zakharkin)ら[Dokl. Akad. Nauk S S S R、英語版、1962、145、656]の方法により、ヘプタン中で $NaAlH_4$ および NaH から Na_3AlH_6 を調製した。市販の $NaAlH_4$ をTHF中に溶解し、エーテルで沈殿させることによって精製した[クラゼン(Clasen)、Angew. Chem. 1961、73、322]。真空下で乾燥した後、得られた結晶性 $NaAlH_4$ は、赤外(IR)スペクトル(KBr)において、約720、900および 1670 cm^{-1} の領域に非常に広い水素化物のバンドを示した。錯体化したTHFまたはエーテルに由来するバンドはスペクトル中に存在しない。元素分析値($NaAlH_4$ としての計算値): Na 42.71(42.75); Al 49.46(49.96); H 7.62(7.47); C 0.28(0.0)%。 $NaAlH_4$ のアルコール分解は、計算水素量の99.3%を生じた。

精製した $NaAlH_4$ (16.57 g、0.31モル)および NaH [フルカ(Fluka)](14.87 g、0.62モル)をn-ヘプタン(120 ml)中に懸濁させ、懸濁液を、オートクレープ中、140バールの H_2 圧力および162℃(内側温度)で72時間、激しく攪拌した。 Na_3AlH_6 を濾過により溶媒から分離し、ペンタンで洗浄し、真空化に乾燥して30.90 gの微細な明るい灰色の粉末を得た。 Na_3AlH_6 を、X線粉末回折分析およびIRスペクトル分析[KBr; 500-1000および約 1300 cm^{-1} に非常に広いバンド; 約 1700 cm^{-1} のバンド(前記を参照)は存在しない]によって同定した。 Na_3AlH_6 の元素分析値(計算値): Na 67.27(67.62); Al 26.15(26.45); H 5.84(5.93); C 0.88(0.0)%。約1 g試料の熱体積分析(270℃まで4℃/分; Chem. Ing. Tech. 1983、

(14)

特表平11-510133

55、156)は、 $3\text{NaH} + \text{Al}$ への解離(式7)に対して計算した水素量の96%を生じた。

チタンでドーブ処理するために、 Na_3AlH_6 (15.99 g、157 mmol)を $\beta\text{-TiCl}_3$ (0.48 g、3.1 mmol)と混合し、これにエーテル(30 ml)を加えた。攪拌懸濁液は直ちに暗褐色になり、 H_2 発生が始まった。 H_2 発生が終了(40分)したときに、攪拌懸濁液は110 ml(4.6 mmol)の H_2 を遊離した。エーテルを真空下に蒸発させ、残留物を真空下に乾燥させて、16.46 gのTiドーブ処理した Na_3AlH_6 を褐色の空気感受性粉末として得た。そのIRスペクトルは Na_3AlH_6 のものと一致していた(前記を参照)。元素分析値(計算値): Na 65.92(65.63); Al 24.75(25.68); H 5.28(5.76); Ti 1.28(0.91); Cl 1.86(2.02); C 0.74(0.0)%. 270℃および500℃まで行った熱体積分析(前記を参照)は、それぞれ $3\text{NaH} + \text{Al}$ および $3\text{Na} + \text{Al}$ への解離に対して計算される水素量のそれぞれ97%および98%を生じた。Tiドーブ処理した Na_3AlH_6 から $3\text{NaH} + \text{Al}$ への熱体積曲線は、純粋な Na_3AlH_6 と比較して低温側に約50℃シフトする。

可逆的な H_2 貯蔵材料としての安定性を試験するために、純粋なおよびTiドーブ処理した Na_3AlH_6 それぞれの2.6 g試料を、同一条件下に多数の脱水素化/再水素化サイクル(サイクル試験)にかけた。本実施例におけるサイクル試験は、いわゆる開放系において行った。即ち、新鮮な水素(工業用水素、99.9%)をそれぞれの水素化において水素圧力タンクから取り、それぞれの脱水素化において水素を常圧に対して脱着させた。

脱水素化: 室温から270℃まで試料を4℃/分で加熱し、次いで、 H_2 発生が終了するまで温度を一定に維持する。 H_2 発生の時間経過を試料の内側温度とともに、自動ガスビュレットを用いて記録することができる[Chem. Ing. Tech. 1983]。水素化は200℃で5 1/2時間行い、その間にオートクレーブ中の H_2 圧力は60から約40バールに低下する。

純粋なおよびTiドーブ処理した Na_3AlH_6 のサイクル数に対する水素貯蔵能力(脱水素化中に遊離した水素量によって測定)の依存を図3に示す。言及した条

(15)

特表平11-510133

件下で、Tiドーブ処理した $\text{Na}_3\text{AlH}_6/(3\text{NaH}+\text{Al})$ 系の可逆的な H_2 含有量は、2.1~2.5重量%(理論的 H_2 含有量:2.84重量%)であり、これは、ドーブ処理されていない Na_3AlH_6 のものより有意に高い。さらに、Tiドーブ処理した Na_3AlH_6 は、純粋な Na_3AlH_6 よりも相当に良好なサイクル安定性を示す。

実施例2 可逆的な H_2 貯蔵材料としての純粋なおよびTi(OBu)₄ドーブ処理した Na_3AlH_6 ; 温度の関数としての H_2 脱着速度; 100サイクル試験

Na_3AlH_6 (実施例1)(9.58g、94mmol)をエーテル(30ml)に懸濁させ、この懸濁液にチタンテトラ-n-ブチレート[Ti(OBu)₄](0.64ml、1.9mmol、2mol%)を攪拌しながら加えた(隔壁から注射器により)。発生した H_2 の量(実施例1を参照)は93mlであった(2.1 H_2 /Ti)。真空下にエーテルを蒸発させた後、10.13gのTiドーブ処理した Na_3AlH_6 が残った。

可逆的な H_2 貯蔵材料としての有用性を調べるために、純粋なおよびTiドーブ処理した Na_3AlH_6 の H_2 脱着速度を、140、160、180および200℃の温度で測定した。このために、ガラス容器中に入れたアラナート試料(それぞれ1.75g)を各温度に予備加熱したオープン中に入れ、 H_2 発生の時間経過をガラス容器に接続した自動ガスビュレットを用いて記録した(Chem. Ing. Tech. 1983; 図1を参照)。図1からわかるように、Tiドーブ処理は Na_3AlH_6 の H_2 脱着性の劇的な改善を引き起こす。

2mol%のTi(OBu)₄でドーブ処理した Na_3AlH_6 の別試料(前記を参照)(7.41g)を、閉鎖系において100サイクルの脱水素化/再水素化試験にかけた。試料(約1.0g/mlのタブレットに予め圧縮しておいた)を、細管により100ml圧力タンクに連結した45mlオートクレーブ中に入れた。指定した時間間隔で、オートクレーブを交互に、脱水素化のために230℃で1 1/4時間加熱し、そして再水素化のために時間を変化させて170℃で維持した。30~42バールの範囲内で系中の H_2 圧力の変動を、オートクレーブの温度とともに圧力/電圧変換器を用いて2チャンネルプロッターで記録した。系における圧力変動により、試料の可逆的な H_2 容量が、1 1/4および4 1/2時間の水素化時間に対して100サイクル試験において、それぞれ1.64~1.83および1.79

(16)

特表平11-510133

- 2 .

0.6重量%であることを測定することができた。

実施例3 可逆的な H_2 貯蔵材料としての $\beta-TiCl_3$ ドーブ処理した Na_2LiAlH_6

n-ヘプタン中、1:1:1のモル比で $NaAlH_4$ と NaH および LiH を反応させることによって Na_2LiAlH_6 を調製した。N-ヘプタン(90ml)中の $NaAlH_4$ (6.79g、126mmol)、 NaH (3.04g、127mmol)および LiH (0.97g、122mmol)から、実施例1と同様に、11.08gの Na_2LiAlH_6 を微細な明るい灰色粉末として得た。 Na_2LiAlH_6 のIRスペクトルは、 Na_3AlH_6 のものと一致していた(実施例1: IRスペクトルによる NaH 、 LiH 、または $NaAlH_4$ の指標は存在しなかった)。元素分析値(Na_2LiAlH_6 としての計算値): Na 53.98(53.50); Al 29.87(31.39); Li 7.88(8.08); H 6.50(7.04); C 1.56(0.0)%。500℃まで行った熱体積分析(実施例1を参照)は、 $2Na + LiH + Al$ への解離に対して計算した水素量の98%を生じた。

実施例1の記載のように、エーテル中で Na_2LiAlH_6 (5.87g、68mmol)を2モル%(1.4mmol、0.22g)の $\beta-TiCl_3$ でドーブ処理した。ドーブ処理により発生した H_2 量は2.1mmolであった。得られた6.03gのTiドーブ処理した Na_2LiAlH_6 の元素分析値(カッコ内は計算値): Na 51.06(51.64); Al 30.17(30.30); Li 7.59(7.80); H 5.96(6.79); Ti 1.05(1.08); Cl 2.46(2.39); C 1.71(0.0)%。211℃でのTiドーブ処理した Na_2LiAlH_6 のcpi図を図7に示す。Tiドーブ処理した Na_2LiAlH_6 を、実施例1で用いた条件と同じ条件下で28サイクル試験にかけた。図9に示すように、この系の可逆的な H_2 含有量は2.10~2.51重量%である。16時間の水素化時間を用いて、2.7重量%までの H_2 容量を達成することができる。

実施例4 可逆的な H_2 貯蔵材料としての $NaAlH_4$ および $\beta-TiCl_3$ ドーブ処理した $NaAlH_4$

(17)

特表平11-510133

精製した NaAlH_4 (実施例1) (26.83 g、0.50モル)を、実施例1の記載のように、エーテル(150ml)中で2モル%(10.2mmol、1.58 g)の β -Ti

Cl_3 を用いてドーブ処理した。ドーブ処理により発生した H_2 量は14.6mmolであり、これから、チタンの0価状態への還元を結論することができる。得られた28.33 gのTiドーブ処理した NaAlH_4 の元素分析値(計算値): Na 41.80(40.27); Al 46.81(47.26); H 6.95(7.06); Ti 1.46(1.68); Cl 2.79(3.73); C 0.20(0.0)%. Tiドーブ処理した NaAlH_4 のIRスペクトルは、純粋な NaAlH_4 (実施例1)のものと一致していた。200、270および500℃まで行った熱体積分析(実施例1を参照; 4℃/分)は、それぞれ1/3 $\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3 \text{Al}$ (IRおよびX線粉末回折分析によって検出)、 $\text{NaH} + \text{Al}$ (X線粉末回折分析)および $\text{Na} + \text{Al}$ への解離に対して計算した水素量のそれぞれ104、96および97%を生じた。200℃までのTiドーブ処理した NaAlH_4 の熱体積曲線は、純粋な NaAlH_4 のものと比較して低温側に85℃シフトする。

異なる水素化条件下に純粋なおよびTiドーブ処理した NaAlH_4 の試料(2.4 g)を用いて行ったサイクル試験(脱水素化は実施例1の記載のように行った)の経過を図4に示す。Tiドーブ処理した NaAlH_4 のcpi図を図6に示す。

実施例5 可逆的な H_2 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ドーブ処理した NaAlH_4

実施例2と同様にして、エーテル中で $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ による NaAlH_4 のドーブ処理を行った。精製した NaAlH_4 (実施例1) (10.96 g、203mmol)、エーテル(25ml)および $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (1.39ml、2モル%)を用いた。発生した水素の量は205mlであった(2.1 H_2 /Ti)。真空下で乾燥させた後、12.40 gのTiドーブ処理した NaAlH_4 を得た。異なる温度でのTiドーブ処理および未ドーブ処理 NaAlH_4 の試料(1.35 g)における H_2 脱着速度の測定を、実施例2の記載のように行った。測定結果(図2)は、特に、Tiドーブ処理した NaAlH_4 が、160℃で数時間以内に4.5重量%の H_2 を既に供給することを示す。

(18)

特表平11-510133

精製した NaAlH_4 の別の試料(2.42 g、44.8 mモル)を、実施例2の記載のように2モル%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を用いてドーブ処理した。しかし、エーテルの代わりに溶媒としてペンタン(10 ml)を用いた。混合物を室温で1時間攪拌した後、42 mlのガスの発生が観察された。溶媒を蒸発させ、残留物を真空下で乾燥し

た後、2.61 gの Ti ドーブ処理した NaAlH_4 が褐色粉末の形態で残った。これを熱分解(270℃まで、実施例1を参照)すると、5.0重量%の H_2 に相当する1.56 Lの H_2 (20℃/1バール)が生成した。170℃/152バールの H_2 (初期圧力)におけるこのようにして得た固体の再水素化の経過を、2モル%の $\beta\text{-TiCl}_3$ でドーブ処理した NaAlH_4 およびドーブ処理していない NaAlH_4 (実施例4)の対応する熱分解試料の再水素化と比較して、図5に示す。言及した条件下で15時間の後に、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ でドーブ処理した試料は、78%の再水素化度(3.9重量%の H_2)を達成した。 $\beta\text{-TiCl}_3$ ドーブ処理した試料およびドーブ処理していない試料の対応する値は、それぞれ78%(3.9%)および15%(0.8%)である。

実施例6 可逆的な H_2 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ドーブ処理した NaAlH_4 ; 無溶媒でドーブ処理

固体形の精製 NaAlH_4 (実施例1)(2.34 g、43.3 mモル)を磁性攪拌棒で回転させ、チタンテトラブチレート(0.30 ml、0.88 mモル)を隔壁から注射器で加えた。これにより、最初は白色のナトリウムアラナートが明るい褐色に変化し、40分以内に24 mlの水素(=2.3 H/Ti)の発生が起こった。次いで、この物質(2.49 g)を可逆的な水素貯蔵材料として用いた。270℃までの熱分解(実施例1を参照)は1.46 Lの H_2 (20℃/1バール)を生じ、これは4.9重量%に相当した。残留物を170℃および143~120バールで15時間以内の再水素化にかけ、もう一度、上記の熱分解にかけた。可逆的な H_2 含有量は3.6重量%であり、これは74%の再水素化度に相当した。

実施例7~25

精製 NaAlH_4 (実施例1)(1.3 gづつ)をそれぞれエーテル(20 ml)に懸濁さ

(19)

特表平11-510133

せ、この攪拌懸濁液に、 NaAlH_4 を基準に5モル%のそれぞれの金属化合物を加えた。20～60分(H_2 発生の終了)後に、溶媒を蒸発させ、残留物を真空下に乾燥した。これらを実施例1記載のように270℃までの熱分解にかけ、発生した H_2 量を測定した(表1の「1回目の熱分解」の欄)。次いで、これら固体を、120℃および150バール(最初の圧力)～最低130バールの H_2 圧力において2

4時間、オートクレーブ中で水素化し、続いてもう一度、270℃まで熱分解した。2回目の熱分解の H_2 量と1回目の熱分解の H_2 量の比(%)が、表1に挙げた再水素化度を与える。

実施例26 可逆的な H_2 貯蔵材料としての $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ および LaNi_5 ドーブ処理した NaAlH_4

固体形の精製 NaAlH_4 (実施例1)の試料(1.87g、34.6mmol)を LaNi_5 粉末(α 、99.5%)(380mg、17重量%)とともに攪拌し、次いで、実施例2の記載のようにエーテル(20ml)中で2モル%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を用いてドーブ処理した。発生水素量は34.6ml(2.1 H_2 /Ti)であった。エーテルを蒸発させ、真空下に乾燥した後、2.48gの LaNi_5 および $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ をでドーブ処理された NaAlH_4 が得られた。270℃までの熱分解(実施例1と同様)は、4.1重量%の H_2 を生じた。脱水素化した試料の水素化(120℃/110～90バールの H_2 /24時間)の後、新たな270℃までの熱分解によって3.1重量%の H_2 含有量が示され、これは76%の再水素化度に相当した。対照的に、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ のみでドーブ処理された NaAlH_4 の試料(実施例5)は、同一条件下で60%の再水素化度を示したにすぎなかった。

実施例27 可逆的な H_2 貯蔵材料としての TiCl_4 ドーブ処理された KAlH_4

KAlH_4 (2.46g、35.1mmol)をエーテル(20ml)に懸濁させ、 TiCl_4 (0.1ml、0.91mmol=2.6モル%)をこの攪拌懸濁液に加えた。自発的なガス発生が起こった。発生水素量は約200mlであった。エーテルを真空下で蒸発させた後、2.65gの TiCl_4 ドーブ処理した KAlH_4 が黒色粉末の形態で得られた。320℃までの熱分解は2.4重量%の H_2 を生じた。脱水素化した試料の

(20)

特表平11-510133

水素化(140℃/150～140バール/18時間)の後、新たな320℃までの熱分解によって0.8重量%のH₂含有量が示され、これは32.5%の再水素化度に相当した。

表1. ドープ物質の関数としての脱水素化 NaAlH₄の再水素化度^{a)}

実施例 番号	ドープ物質 ^{b)}	1回目の熱分解 ^{c)} (H ₂ の重量%)	2回目の熱分解 ^{c)} (H ₂ の重量%)	再水素化度 (%)
7	—	5.52	0.55	10
8	TiCl ₄	4.51	2.85	63
9	β-TiCl ₃	4.75	2.96	62
10	HTiCl ₃ ·0.5THF	5.00	3.07	61
11	Ti(OBu) ₄	4.23	2.60	61
12	Cp ₂ TiCl ₂	4.48	2.34	52
13	ZrCl ₄	4.71	2.59	55
14	Cp ₂ ZrCl ₂	4.40	2.89	66
15	VCl ₃	4.81	2.65	55
16	Cp ₂ VCl ₂	4.47	2.11	47
17	NbCl ₃	4.59	1.91	42
18	YCl ₃	4.59	2.20	48
19	LaCl ₃	4.56	2.62	57
20	CeCl ₃	4.53	2.47	54
21	PrCl ₃	4.51	2.64	59
22	NdCl ₃	4.54	3.10	68
23	SmCl ₃	4.42	2.77	63
24	FeCl ₂	4.65	2.13	46
25	NiCl ₂ ·1.5THF	4.69	2.24	48

^{a)} 水素化条件：120℃/150～130バールのH₂/24時間

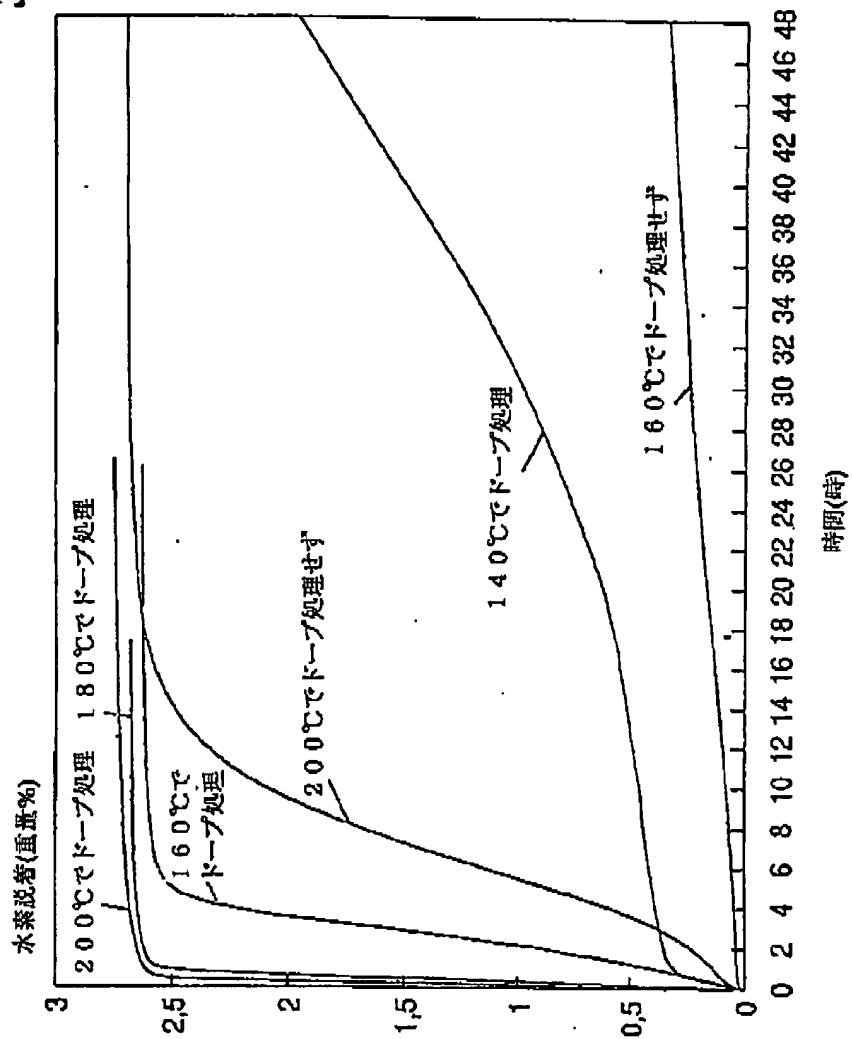
^{b)} NaAlH₄を基準にそれぞれ5モル%

^{c)} 室温から270℃まで4℃/分；次いでH₂発生が終了するまで270℃

(21)

発明 11-510133

【図 1】

図 1: Na_3AlH_6 の常圧での H_2 脱着

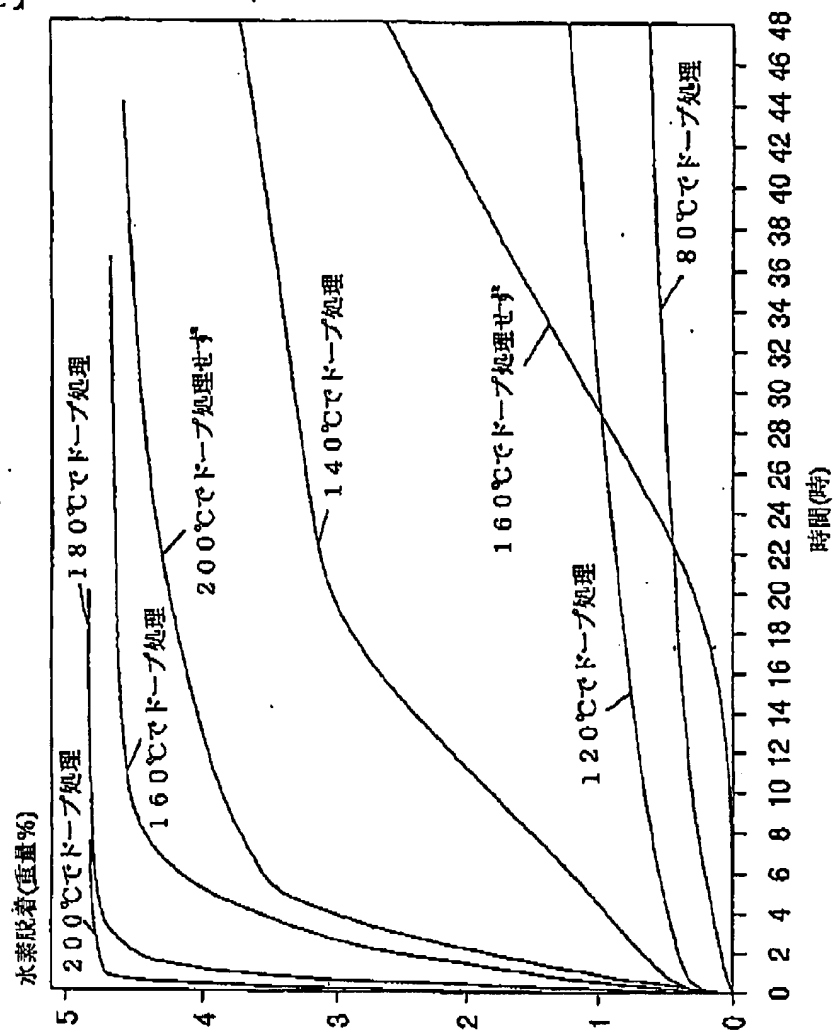
出発物質(未サイクル)

ドーブ物質: 2 モル%の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

(22)

発明 11-510133

【図2】

図2: NaAlH₄の常圧でのH₂脱着

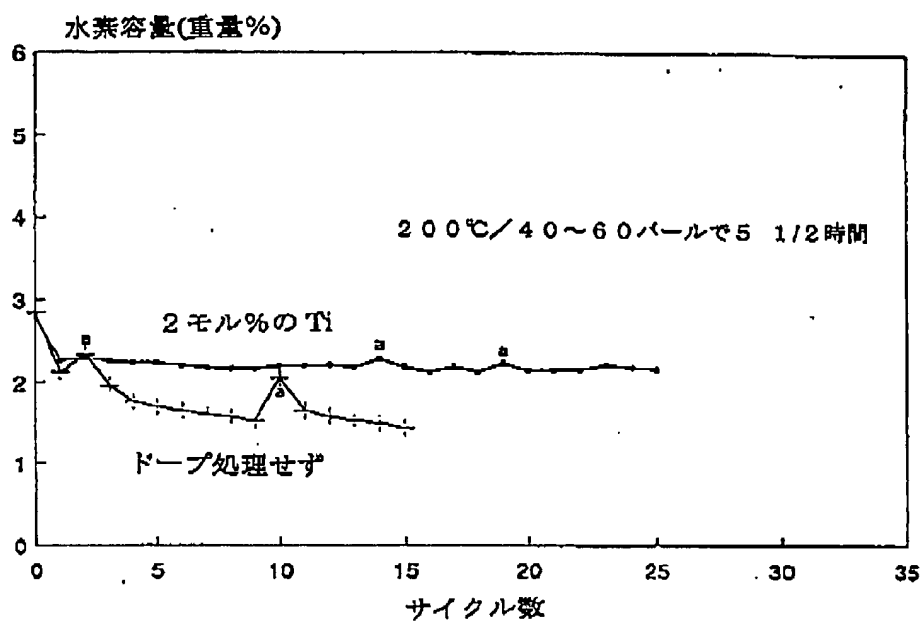
出発物質(未サイクル)

ドーブ物質: 2モル%の Ti(OBu)₄

(23)

特表平11-510133

【図3】
図3 : Na_3AlH_6 のサイクル安定性

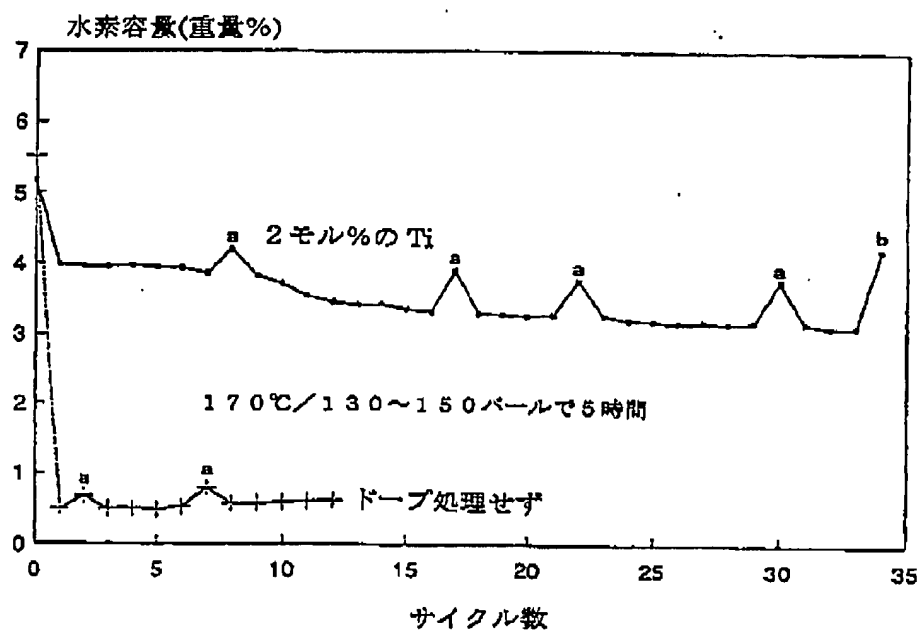


a)水素化時間：16時間

(24)

特表平11-510133

【図4】

図4 : NaAlH_4 のサイクル安定性

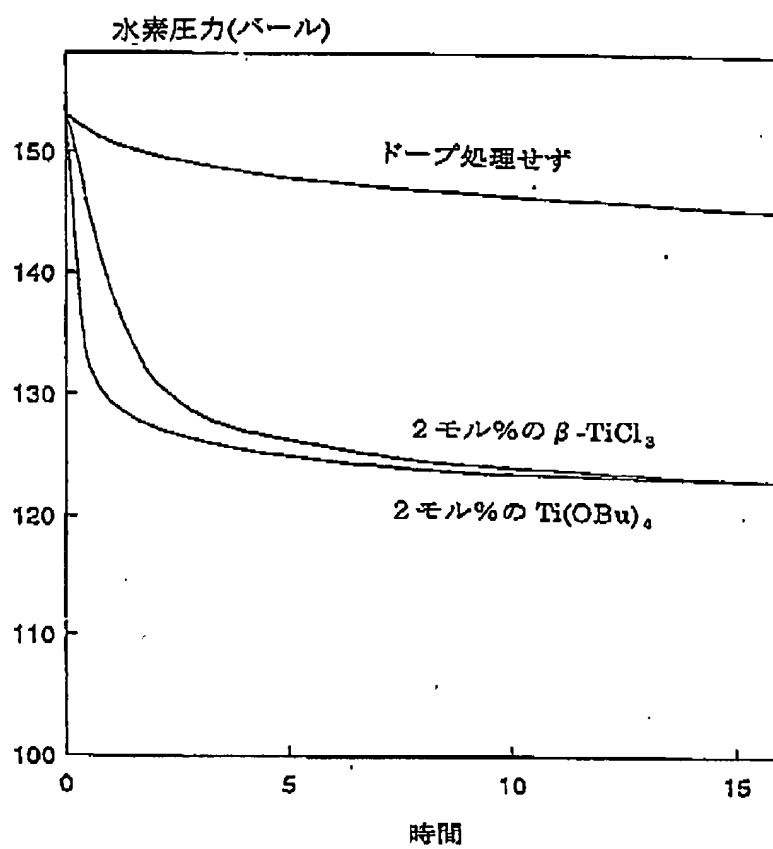
a)水素化時間 : 21時間

b)水素化時間 : 100時間

(25)

特 許 平 11-510133

【図 5】

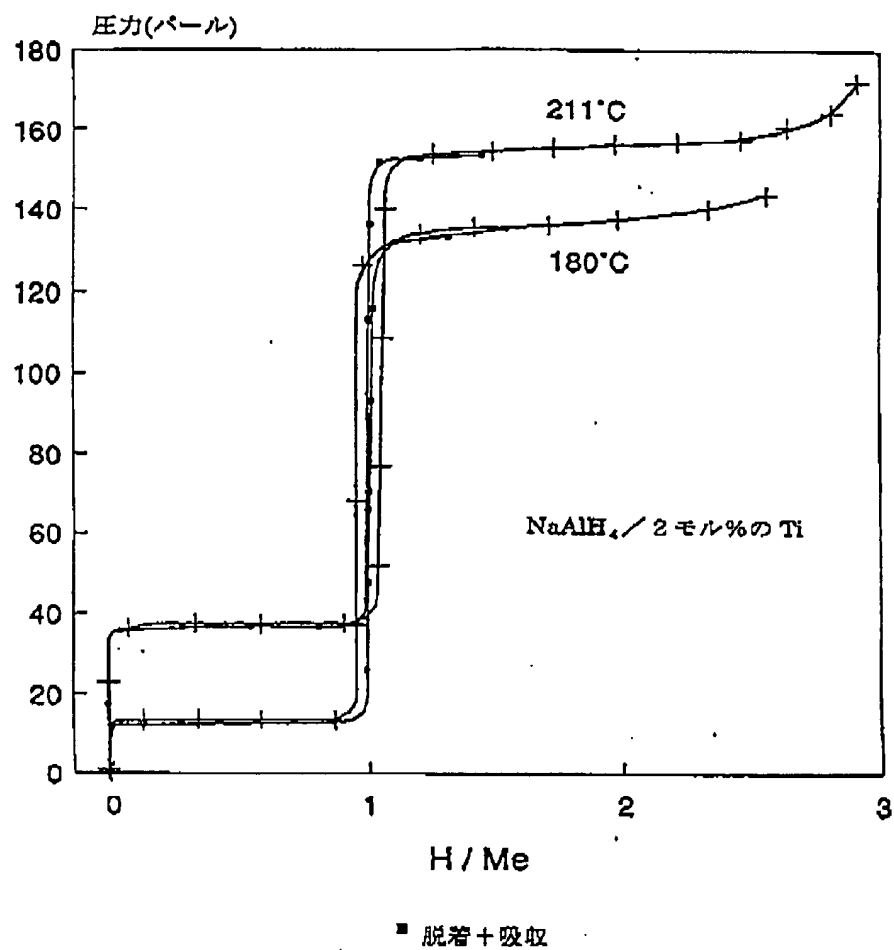
図 5 : 170℃での脱水素化ナトリウム
アラナートの水素充填

(26)

特許平 11-510133

【図 6】

図 6

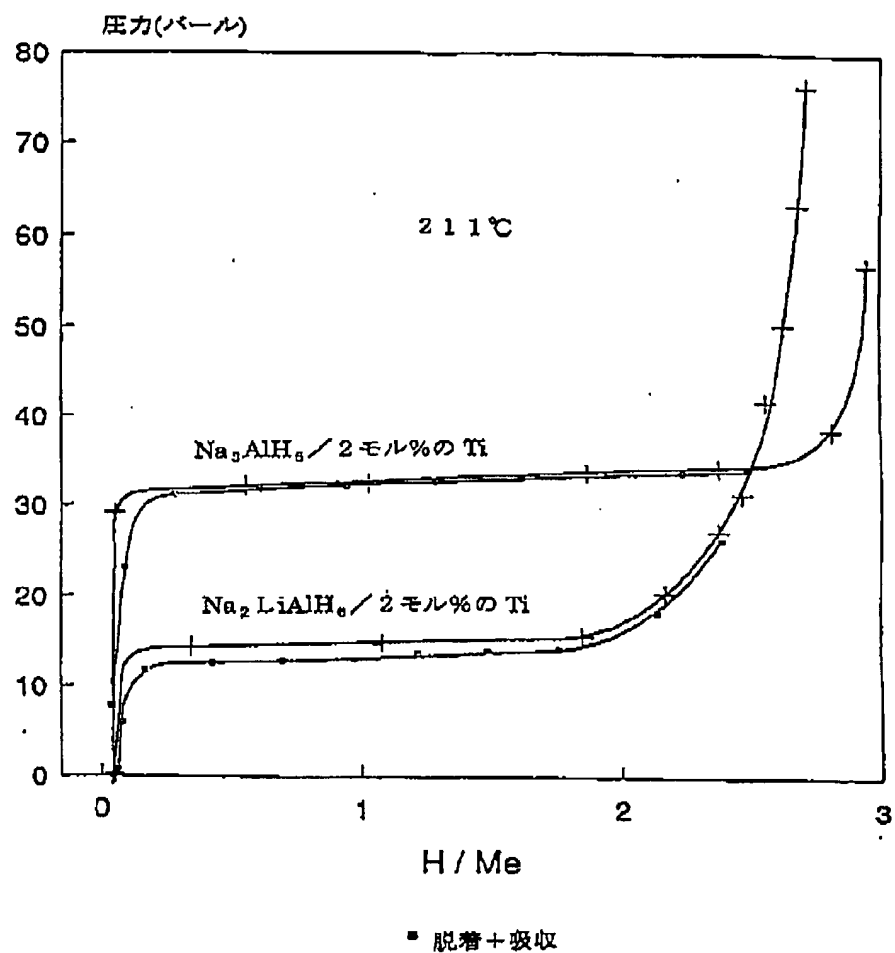


(27)

特表平11-510133

【図7】

図7



(28)

特發平 11-510133

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/03076A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE, ARISTID VICTOR) 19 February 1970 see page 7, line 7 - page 10, line 7 ***	1
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F ET AL) 6 January 1976 see claims 1,6 ***	1
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKSTEIN) 11 April 1967 see claim 1 *****	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) on which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 1996

Date of mailing of the international search report

19.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 LV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

(29)

特发平 11-510133

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inventor or Applicant No

PCT/EP 96/03076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A- 2011354	27-02-70
US-A-3931395	06-01-76	US-A- 3862052	21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	NONE	

(30)

特表平11-510133

フロントページの続き

(72)発明者 シュビッカーディ、マンフレート
ドイツ連邦共和国デー45470ミュールハ
イム、カイザービルヘルム-プラッツ1
番